

22. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 1 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 8 3 1 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 8 3 1 6 9 ]

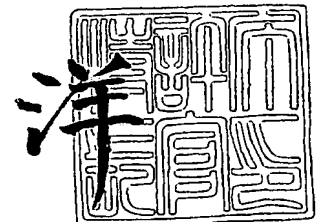
出      願      人                      東ソー株式会社  
Applicant(s):                      財団法人相模中央化学研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



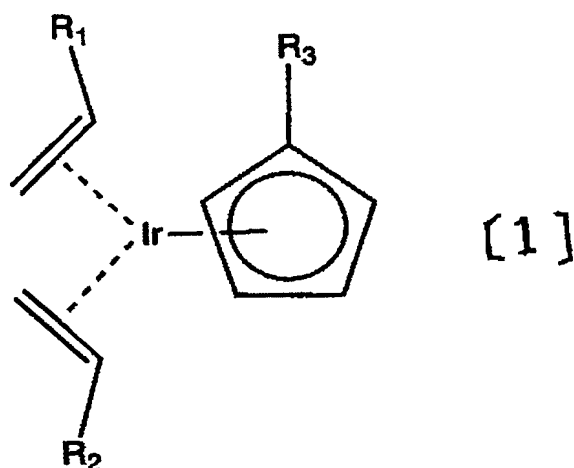
【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA211-1222  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07F 15/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県海老名市上今泉三丁目2番6号レオパレスサンブリッジ  
                        I V 2 0 7 号室  
    【氏名】 河野 和久  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県相模原市相武台2-5-14-306  
    【氏名】 高森 真由美  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区六角橋5-21-33-205  
    【氏名】 大島 憲昭  
【特許出願人】  
    【代表出願人】  
    【識別番号】 000003300  
    【氏名又は名称】 東ソー株式会社  
    【代表者】 土屋 隆  
    【電話番号】 (03)5427-5134  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000173762  
    【氏名又は名称】 財団法人相模中央化学研究所  
    【代表者】 寺島 孜郎  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-295329  
    【出願日】 平成15年 8月19日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003610  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 [1]

【化 1】



[式中  $R_1$ 、 $R_2$  は同一または相異なって水素または低級アルキル基を示す。また式中  $R_3$  は低級アルキル基を示す。] で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物。

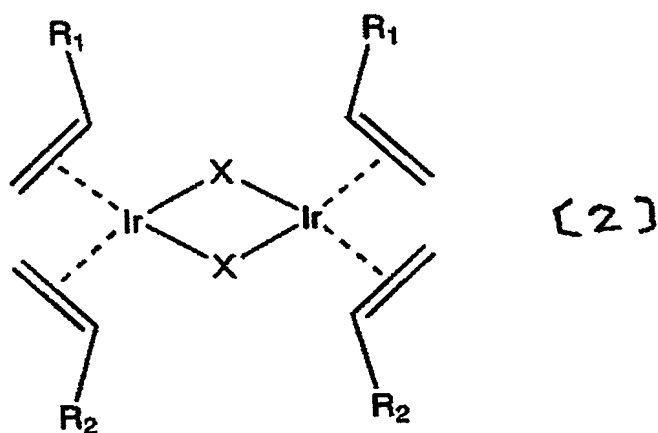
【請求項 2】

請求項 1 において、 $R_1$  及び  $R_2$  が共に水素を示すことを特徴とする有機イリジウム化合物。

【請求項 3】

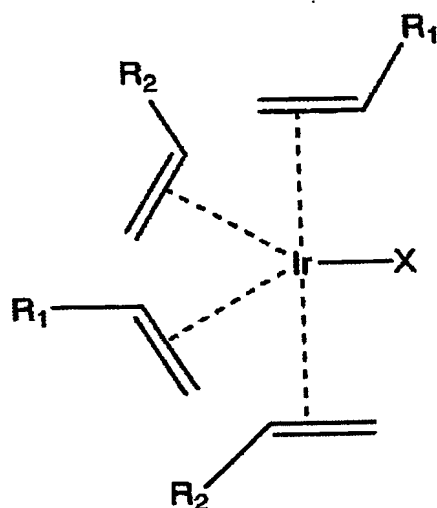
一般式 [2]

【化 2】



[式中  $R_1$ 、 $R_2$  は同一または相異なって水素または低級アルキル基を示す。また式中  $X$  はハロゲンを示す。] または一般式 [3]

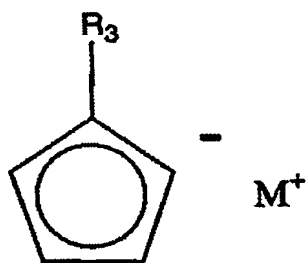
【化3】



〔3〕

〔式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、及び  $X$  は前述と同様を示す。〕で表される化合物に、一般式〔4〕

【化4】



〔4〕

〔式中  $R_3$  は低級アルキル基を示す。また式中  $M$  はアルカリ金属を示す。〕で表される化合物を反応させることを特徴とする請求項1または2に記載の有機イリジウム化合物の製造方法。

【請求項4】

請求項3において、 $R_1$  及び  $R_2$  が共に水素を示すことを特徴とする製造方法。

【請求項5】

請求項1または2に記載の有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法。

【請求項6】

請求項5において、 $R_1$  及び  $R_2$  が共に水素を示すことを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機イリジウム化合物、その製法、及び膜の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、基板表面にイリジウム含有膜を製造するための材料となりうる有機金属化合物およびその製造方法、またイリジウム含有膜の製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

近年の集積回路においては、強誘電体の残留分極を用いた強誘電体メモリが盛んに検討されている。具体的にはチタン酸ジルコン酸鉛 ( $PZT: Pb(Ti, Zr)O_3$ )、あるいはタンタル酸ビスマストロンチウム ( $SBT: SrBi_2Ta_2O_9$ ) 等が検討されており、これら強誘電体の電極材料としてルテニウム、白金、イリジウム等の貴金属薄膜、またはこれらの貴金属の酸化物薄膜が必要となる。特にイリジウムおよびイリジウム酸化物は今後の電極材料の中心になると注目されている。イリジウムおよびイリジウム酸化物薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition法: CVD法) が用いられている。特に、CVD法は均一な皮膜を製造しやすい上にステップカバレッジ (段差被覆能) に優れることから、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる為今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられる。

【0003】

このCVD法を用いて薄膜を形成させるための原料物質としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱い性が容易である有機金属化合物が適していると考えられる。従来、イリジウムまたはイリジウム酸化物薄膜を析出させる為の有機金属化合物としてはトリス (ジピバロイルメタナート) イリジウムやトリス (アセチルアセトナート) イリジウムや (シクロペンタジエニル) (1, 5-オクタジエン) イリジウムなどが検討されている。これらのイリジウム化合物は大気中の安定性が高く、毒性も無いことからCVD原料としての適性を有するものの、常温では固体であり、原料の気化および基板への輸送が困難になるという問題点がある。

【0004】

そこで最近では融点の低いイリジウム錯体についての研究が活発に行われている。このイリジウム錯体の低融点化の手法としては、シクロペンタジエニル (1, 5-オクタジエン) イリジウムにおいてシクロペンタジエニル環の少なくとも一つの水素原子をアルキル基で置換した化合物とするものがある。

【0005】

例えば、シクロペンタジエニル誘導体として、(1, 5-シクロオクタジエン) (エチルシクロペンタジエニル) イリジウムがある (例えば特許文献1参照)。この金属化合物は常温で液体であり、その融点も (シクロペンタジエニル) (1, 5-オクタジエン) イリジウムに比して低いことから、CVD法に適用する原料物質として必要な特性を具備するものであるとされている。しかしこの化合物は安定性が極めて高いことから錯体の分解温度が高く、必然的に成膜時の基板温度を高くする必要があり、結果として成膜時の段差被覆性 (ステップカバレッジ) に劣るという問題点を抱えていた。またイリジウム酸化膜が生成しにくいという問題点も抱えていた。一方、エチレンとシクロペンタジエニル基を配位子として有するイリジウム錯体の報告例としては、(シクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの合成例がある (例えば非特許文献1参照) が、室温で固体の化合物でありCVD材料としては不適なものであった。

【0006】

【特許文献1】 特開平11-292888号公報

【0007】

【非特許文献1】 M. Dziallas, A. Hohn and H. Werner, J. Organomet. Chem. 330 (1987) 207-219

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は上記技術上の問題点に鑑みてなされたものである。即ちイリジウム含有膜を形成させる原料となりうる有機金属化合物に関し、融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物、その製造方法、およびその有機金属化合物を用いたイリジウム含有膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、先の課題を解決すべく検討を重ねた結果、(シクロペンタジエニル)ピス(エチレン)イリジウムのシクロペンタジエニル環(以後Cp環とする)またはエチレンに低級アルキル基を導入することにより、室温で液体の融点を示し、良好な気化特性、分解特性を有する新規なイリジウム錯体を開発するに至った。

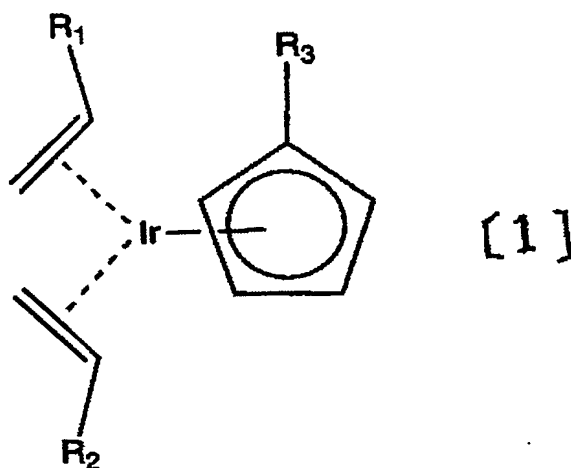
## 【0010】

すなわち本発明は、

一般式 [1]

## 【0011】

【化1】



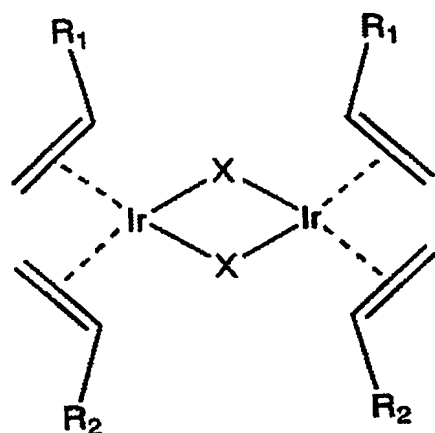
[式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一または相異なって水素または低級アルキル基を示す。また式中R<sub>3</sub>は低級アルキル基を示す。]で表されることを特徴とする有機イリジウム化合物である。

## 【0012】

また本発明は、一般式 [2]

## 【0013】

【化2】

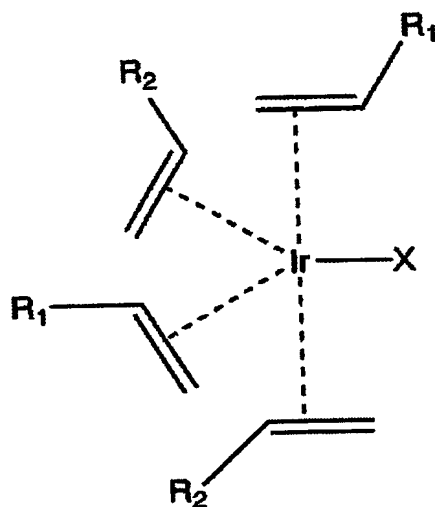


〔2〕

[式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は前述と同様を示す。また式中 X はハロゲンを示す。] または一般式 [3]

【0014】

【化3】

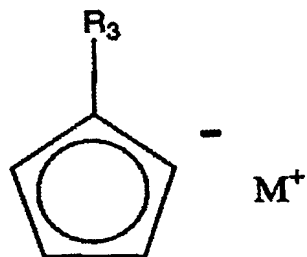


〔3〕

[式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び X は前述と同様を示す。] で表される化合物に、一般式 [4]

【0015】

【化4】



〔4〕

[式中 R<sub>3</sub> は低級アルキル基を示す。また式中 M はアルカリ金属を示す。] で表される化

化合物を反応させることを特徴とする、一般式〔1〕で表される有機イリジウム化合物の製造方法である。

【0016】

さらに本発明は、一般式〔1〕で表される有機イリジウム化合物を原料とすることを特徴とする、イリジウム含有膜の製造方法である。以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0017】

最初に本明細書で用いられる用語の定義ならびにその具体例について説明する。

【0018】

本明細書において、低級アルキル基とは、炭素数1個以上6個以下の直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を示す。よって $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$ において用いられる低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル（アミル）基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、シクロプロピルエチル基、およびシクロブチルメチル基等があげられる。

【0019】

本発明において $R_1$ 、 $R_2$ は同一又は相異なって水素または低級アルキル基を示す。 $R_1$ 、 $R_2$ において好ましくはメチル基または水素であり、更に好ましくは $R_1$ 及び $R_2$ が共に水素である。一方、本発明において $R_3$ は低級アルキル基を示すが、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基であり、更に好ましくはメチル基またはエチル基である。また本発明においてXはハロゲンを示すが、ハロゲンとしては例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などがあげられ、中でも塩素または臭素が好ましい。また本発明においてMはアルカリ金属を示すが、アルカリ金属としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、中でもリチウムまたはナトリウムが好ましい。

【0020】

本発明の一般式〔1〕で示される有機イリジウム化合物は、前述の一般式〔2〕または〔3〕で表される化合物に、一般式〔4〕で表される化合物を反応させることにより得ることができる。このときの反応条件は特に限定されないが、例えば両者をそれぞれ適当な溶媒に添加し、それらを低温で混合・反応させればよい。後処理は特に限定されないが、一般的な方法として、反応終了後の混合液を濃縮し、得られる混合物からペンタン、ヘキサン、エーテル等の有機溶媒で目的物を抽出した後に適当な担体を選択し、適当な有機溶媒を溶離液としてカラムクロマトグラフィーを行った後、蒸留することにより、目的とする有機イリジウム化合物を得ることが出来る。

【0021】

本発明の一般式〔1〕で表される有機イリジウム化合物を原料としてイリジウム含有膜を製造することができる。製造方法の具体的手段については特に限定されないが、例えばCVD法を用いても良いし、原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition法：ALD法）を用いても良いし、またスピンコート法などを用いても良い。

【発明の効果】

【0022】

本発明の有機イリジウム化合物は、CVD条件下で液体であり、イリジウム含有膜を製造する方法としてCVD法を用いた場合にガスバブリングにより定量的に供給することができる。また従来の材料よりも低温で熱分解することができるので、基板上にステップカバレッジに優れるイリジウム含有膜を形成することが出来る。本発明により量産性に優れ



たイリジウム含有膜を形成できる。

【実施例】

【0023】

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0024】

実施例1 (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの合成および熱分解特性

THF 10 ml 中にジμ-クロロテトラキス (エチレン) ニイリジウム (I) 49 mg を加え、反応フラスコを-78℃に冷却し、リチウムエチルシクロペンタジエニド 17 mg の THF 溶液 10 ml を添加した。-78℃で30分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液; ヘキサン) を行い、目的物である (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムを 14 mg 得た。

【0025】

淡黄色油状物

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Benzene-d<sub>6</sub>, δ ppm)

4.78-4.77 (m, 2H), 4.66-4.65 (m, 2H), 2.60-2.58 (m, 4H), 1.90 (q, J=2.5 Hz, 2H), 0.94 (t, J=2.5 Hz, 3H), 0.94-0.91 (m, 4H)

IR (neat, cm<sup>-1</sup>)

3040, 2970, 2920, 2870, 1480, 1460, 1435, 1310, 1165, 1150, 1035, 1010, 990, 810, 790

MS (GC/MS, EI)

<sup>193</sup>Irでの (エチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの分子イオンピーク; m/z 342 なお、このチャートを図1に示す。

【0026】

また、この化合物の分解特性を測定した結果を図2に示す。図2からも明らかなように、本発明の有機イリジウム化合物は分解開始温度がおよそ220℃付近にあり、後述の比較例1 (従来品) よりも低温で熱分解することができる。

【0027】

なお、この測定条件は以下の通りである。

測定方法: 入力補償示差走査熱量測定 (DSC)

測定条件: 参照 アルミナ

不活性ガス 窒素 50 ml/min

昇温 10℃/min。

【0028】

比較例1 (エチルシクロペンタジエニル) (1, 5-オクタジエン) イリジウムの分解特性

実施例1と同様にして、但し (エチルシクロペンタジエニル) (1, 5-オクタジエン) イリジウム (従来品) を用いて分解特性を測定した。結果を図3に示す。図3からも明らかなように、この従来品は分解開始温度がおよそ370℃付近にある。

【0029】

実施例2 (メチルシクロペンタジエニル) ビス (エチレン) イリジウムの合成

THF 50 ml 中にジμ-クロロテトラキス (エチレン) ニイリジウム (I) 0.97 g を加え、反応フラスコを-78℃に冷却し、リチウムメチルシクロペンタジエニド 178 mg の THF 溶液 50 ml を添加した。-78℃で1時間40分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、1時間反応させ、濃縮して泥状混合物を得た。その泥状混合物からヘキサンを用いて抽出し、抽出溶液についてアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液;

へキサン)を行い、目的物である(メチルシクロペンタジエニル)ビス(エチレン)イリジウムを409mg得た。

【0030】

乳白色固体

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, Benzene- $d_6$ ,  $\delta$  ppm)

4.84 (t,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 4.59 (t,  $J=2.0\text{Hz}$ , 2H), 2.55-2.44 (m, 4H), 1.51 (s, 3H), 0.95-0.93 (m, 4H)

MS (GC/MS, EI)

$^{193}\text{Ir}$ での(メチルシクロペンタジエニル)ビス(エチレン)イリジウムの分子イオンピーク;  $m/z$  328 なお、このチャートを図4に示す。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】実施例1で得られたGC/MSのチャートを示す図である。

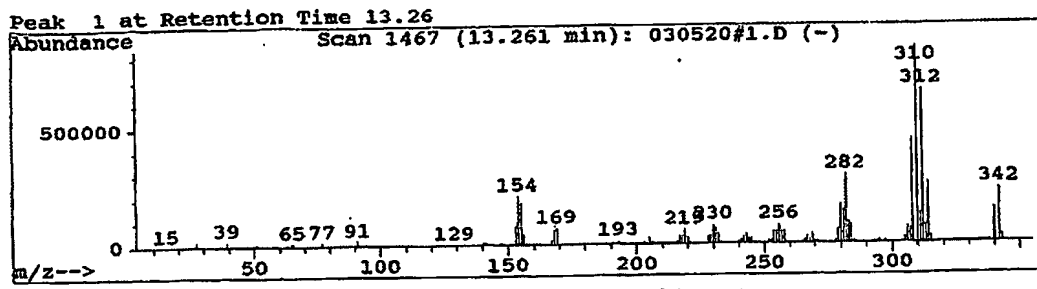
【図2】実施例1で得られた分解特性を示す図である。

【図3】比較例1で得られた分解特性を示す図である。

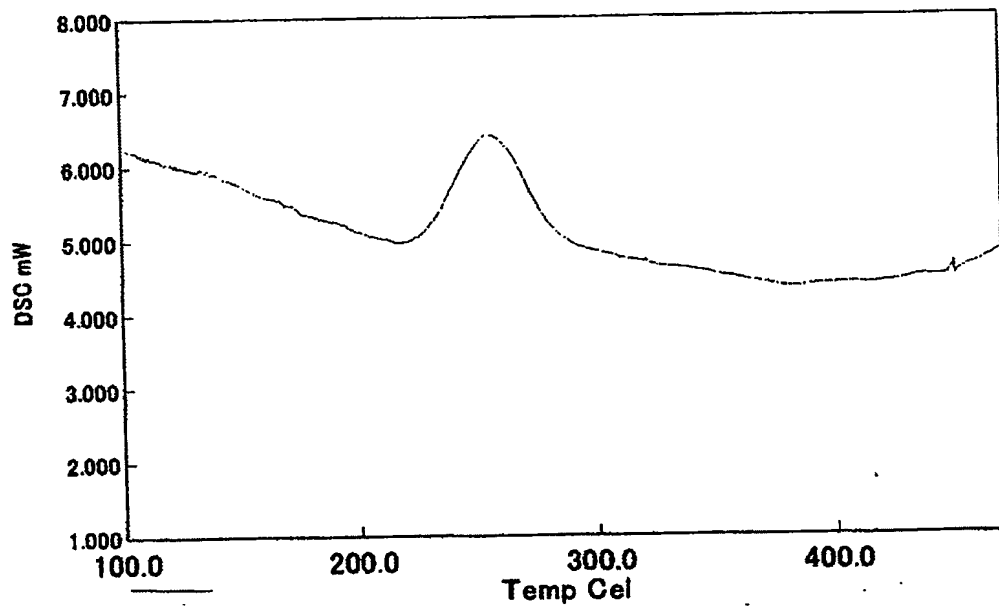
【図4】実施例2で得られたGC/MSのチャートを示す図である。

【書類名】 図面

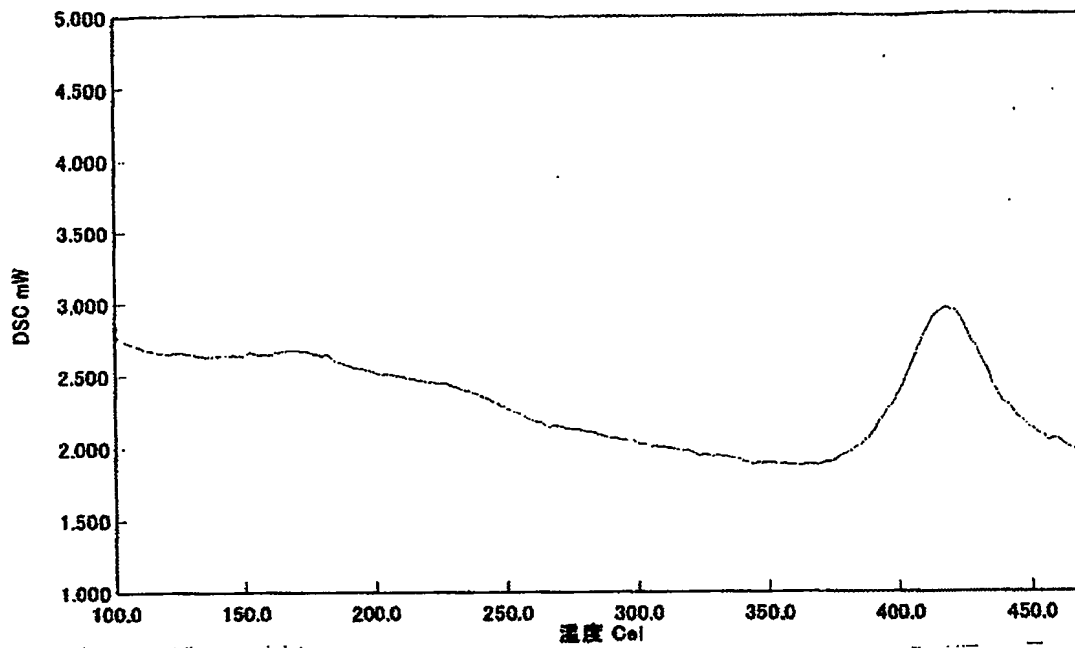
【図 1】



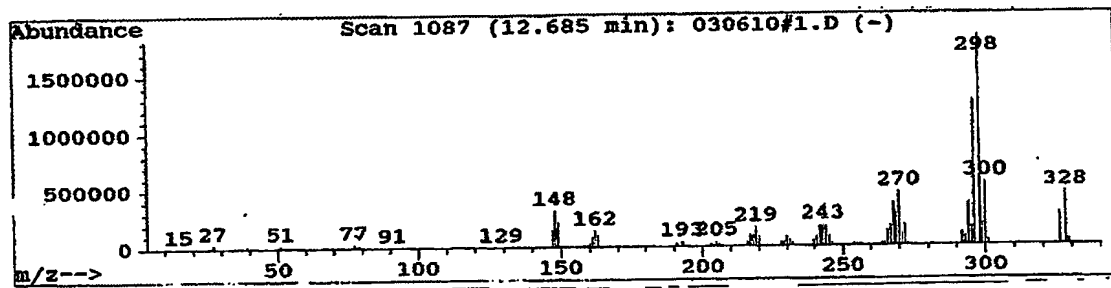
【図 2】



【図 3】



【図 4】



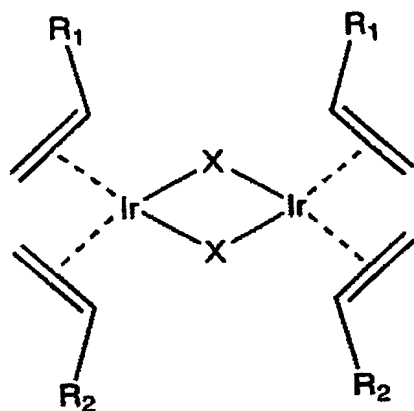
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 融点が低く、気化特性に優れ、かつ基板上での成膜温度が低い有機金属化合物、その製造方法、およびその有機金属化合物を用いたイリジウム含有膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式〔2〕

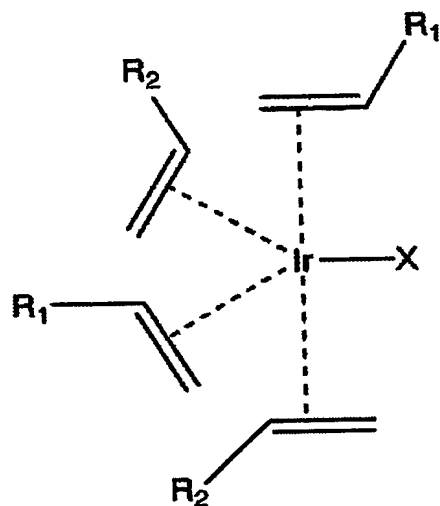
【化1】



〔2〕

または一般式〔3〕

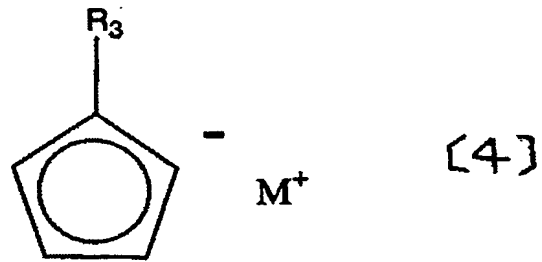
【化2】



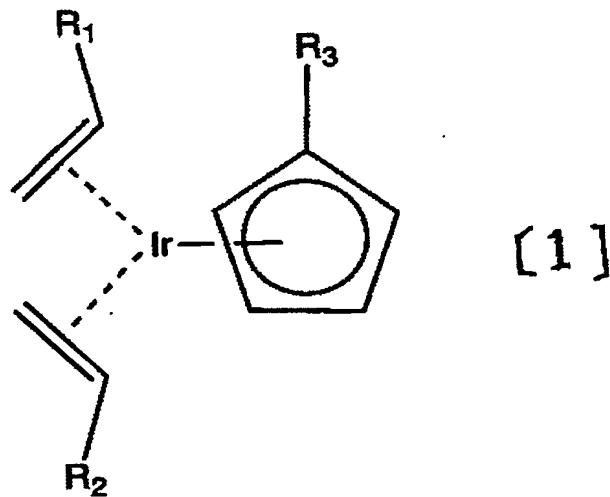
〔3〕

で表される化合物に、一般式〔4〕

【化3】



で表される化合物を反応させ、一般式 [1]  
【化 4】



で表される有機イリジウム化合物 [具体的化合物例； (エチルシクロペンタジエニル) (ビスエチレン) イリジウム] を得る。この化合物を原料として、イリジウム含有膜を製造する。

[式中の  $R_1$ 、 $R_2$  は同一または相異なって水素または低級アルキル基を示す。 $R_3$  は低級アルキル基を示す。 $X$  はハロゲンを示す。 $M$  はアルカリ金属を示す。]

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-383169
受付番号	50301874176
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成15年12月25日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年11月12日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003300
【住所又は居所】	山口県周南市開成町4560番地
【氏名又は名称】	東ソー株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000173762
【住所又は居所】	神奈川県綾瀬市早川2743番地1
【氏名又は名称】	財団法人相模中央化学研究所

特願 2 0 0 3 - 3 8 3 1 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 3 0 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社



特願 2 0 0 3 - 3 8 3 1 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 3 7 6 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 2 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1

氏 名

財団法人相模中央化学研究所